

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/077343 A1

(51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/12, 4/86

KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 3 番 2 2 号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02690

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 7 日 (07.03.2003)

(72) 発明者; および

(25) 国際出願の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 星野 孝二 (HOSHINO,Koji) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県 那珂郡 那珂町向山 1 0 0 2-1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 細井 敬 (HOSOI,Kei) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県 那珂郡 那珂町向山 1 0 0 2-1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 山田 喬 (YAMADA,Takashi) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県 那珂郡 那珂町向山 1 0 0 2-1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 秋草 順 (AKIKUSA,Jun) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県 那珂郡 那珂町向山 1 0 0 2-1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内 Ibaraki (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

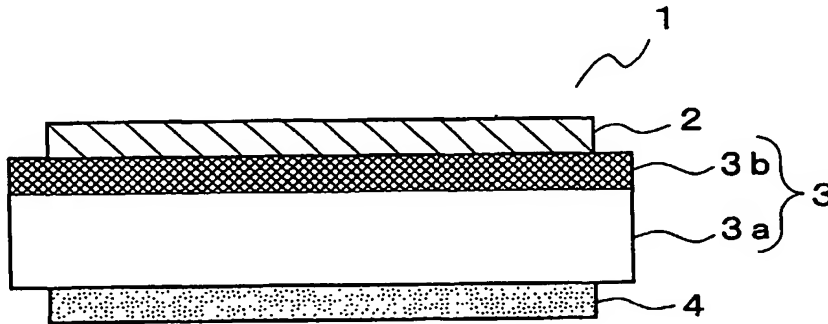
(30) 優先権データ:
特願2002-65131 2002 年 3 月 11 日 (11.03.2002) JP
特願2002-68490 2002 年 3 月 13 日 (13.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都 千代田区 大手町一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP). 関西電力株式会社 (THE

[続葉有]

(54) Title: SOLID OXIDE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体酸化物型燃料電池



electrode layer in the side of the second electrolyte layer.

(57) Abstract: A solid oxide fuel cell wherein the contact resistance of the interface between a solid electrolyte layer and each electrode layer is lowered for elevating the efficiency of the generation of electricity by forming a solid electrolyte layer of two-layered structure composed of a first electrolyte layer made of a seria-based oxide material and a second electrolyte layer made of a lanthanum gallate-based oxide material and providing an air

(57) 要約:

本発明は、固体酸化物型燃料電池に関するものである。固体電解質層と各電極層との界面の接触抵抗を低減して発電効率を向上させるために、固体電解質層を、セリア系酸化物材料でなる第1電解質層と、ランタンガレート系酸化物材料でなる第2電解質層との2層構造にし、該第2電解質層側に空気極層を形成している。

WO 03/077343 A1



(74) 代理人: 清水 千春, 外(SHIMIZU, Chiharu et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座8丁目1番13号中銀・城山ビル4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

固体酸化物型燃料電池

技 術 分 野

本発明は、固体電解質層の一方の面に燃料極層を配し、他方の面に空気極層を配してなる発電セルを備えた固体酸化物型燃料電池に関するものである。さらに詳しくは、発電セルの発電性能を向上させる固体電解質層、あるいは電池の耐久性を向上させる燃料極層を備えた固体酸化物型燃料電池に関するものである。

背 景 技 術

酸化物イオン伝導体からなる固体電解質層を空気極層（酸化剤極層）と燃料極層との間に挟んだ積層構造を持つ固体電解質型燃料電池は、第三世代の発電用燃料電池として開発が進んでいる。固体電解質型燃料電池では、空気極側に酸素（空気）が、燃料極側には燃料ガス（ H_2 、 CO 等）が供給される。空気極と燃料極は、ガスが固体電解質との界面に到達することができるように、いずれも多孔質とされている。

空気極側に供給された酸素は、空気極層内の気孔を通して固体電解質層との界面近傍に到達し、この部分で、空気極から電子を受け取って酸化物イオン（ O^{2-} ）にイオン化される。この酸化物イオンは、燃料極の方向に向かって固体電解質層内を拡散移動する。燃料極との界面近傍に到達した酸化物イオンは、この部分で、燃料ガスと反応して反応生成物（ H_2O 、 CO_2 等）を生じ、燃料極に電子を放出する。

燃料に水素を用いた場合の電極反応は次のようになる。



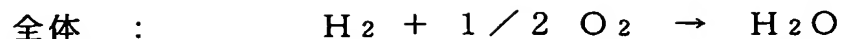
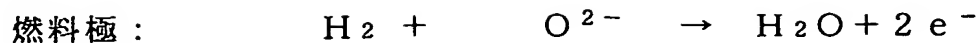


図5は、従来の固体酸化物型燃料電池における発電セル1の内部構造を示し、図中、符号2は空気極（カソード）層、符号3は固体電解質層、符号4は燃料極（アノード）層であり、固体電解質層3を挟持するように両面に空気極層2と燃料極層4とが配設されている。従来においては、図示されているように各層をそれぞれ単層で形成した構造の発電セルが一般的である。

ここで、空気極層2と燃料極層4はいずれも電子伝導性の高い材料から構成する必要がある。空気極材料は、700℃前後の高温の酸化性雰囲気中で化学的に安定でなければならぬために金属は不适当であり、電子伝導性を持つペロブスカイト型酸化物材料、具体的には LaMnO_3 もしくは LaCoO_3 、またはこれらのLaの一部をSr、Ca等に置換した固溶体が一般に使用されている。また、燃料極材料は、Ni、Coなどの金属、あるいはNi-YSZ、Co-YSZなどのサーメットが一般的に使用されている。

固体電解質層3は、酸化物イオンの移動媒体であると同時に、燃料ガスと空気を直接接触させないための隔壁としても機能するので、ガス不透過性の緻密な構造となっている。この固体電解質層3は、酸化物イオン伝導性が高く、空気極層側の酸化性雰囲気から燃料極層側の還元性雰囲気までの条件下で化学的に安定で熱衝撃に強い材料から構成する必要がある。かかる要件を満たす材料として、高温で比較的高い酸化物イオン導電性を示すイットリア安定化ジルコニア（YSZ）が一般的に使用されるが、近年、固体酸化物型燃料電池の動作温度の低温化傾向に伴い、高温・還元雰囲気にはやや弱い低温で優れた電気伝導性を示す安価なセリア系酸化物材料（サマリウム添加セリア）が使用されるようになって

てきている。また、特開 2001-52722 号公報には、固体電解質層として高い酸化物イオン伝導性を示すランタンガレート酸化物材料を用いた固体酸化物型燃料電池も開示されている。

このように、上記固体電解質層の素材等については従来より多くの研究や改善がなされ、また燃料極層についても様々な改良がなされながら現在に至っている。

ところで、固体電解質層 3 としてイットリア安定化ジルコニアやサマリウム添加セリアを使用している発電セルでは、空気極側の内部抵抗が大きくなるという欠点があり、特にサマリウム添加セリアの場合は、既述のように低温で優れた電気特性を示すが、電子-酸化物混合伝導体であり酸化物イオン伝導性の割合が低いことが内部抵抗を高くする原因となっている。また、固体電解質層としてランタンガレート系酸化物材料を使用した発電セルでは、上記の場合とは逆に燃料極側の内部抵抗が大きくなる傾向にあり、加えて、ランタンガレート系酸化物材料は比較的高価であるといった欠点があった。いずれにしても、内部抵抗が高いと I R 損が多くなり、効率的な発電が望めない。

一方、図 5 に図示したような単層構造の燃料極層 4 を有する発電セルにあっては、短期発電試験においては優れた発電特性（電流-電圧-電力特性）を示すものの、長期発電試験においては耐久性の面で問題を残していた。

固体酸化物型燃料電池の発電セルは、実用に供するには 4 ～ 5 万時間の耐久性が必要とされているが、図 5 に示す従来構造の発電セルの場合は 100 時間程度の耐久試験で発電特性の劣化が認められる。劣化の主な原因としては、固体電解質層 3 と電極層（特に燃料極層 4）の剥離現象や、固体電解質層 3 と電極層間における金属元素の相互拡散等が考えられる。

燃料極層 4 の剥離については、燃料極層 4 に含まれる Ni 等の金属が酸化物の状態で固体電解質層 3 に焼き付けられ、発電時の還元による焼結収縮で燃料極層 4 が固体電解質層 3 から剥離してしまうためと考えられ、また、燃料極層 4 の材料である Ni 等が固体電解質層 3 中を拡散することにより固体電解質層 3 の性能が低下すると考えられる。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、上記した従来の問題点に鑑み、固体電解質層と各電極層との界面の接触抵抗を低減して発電効率を向上させることができる安価な固体電解質層を備えた固体酸化物型燃料電池を提供することである。

上記の目的を達成するための本発明の固体酸化物型燃料電池は、固体電解質層の一方の面に燃料極層を配し、他方の面に空気極層を配してなる発電セルを備えた固体酸化物型燃料電池において、前記固体電解質層は、セリア系酸化物材料でなる第 1 電解質層と、ランタンガレート系酸化物材料でなる第 2 電解質層との 2 層構造とされ、前記第 2 電解質層が前記空気極層側に形成されていることを特徴としている。

電解質層を 2 層構造とした本発明によれば、第 1 電解質層をセリア系酸化物材料とすることで燃料極層との界面の接触抵抗を少なくし、かつ、第 2 電解質層を高い酸化物イオン伝導性を示すランタンガレート系酸化物材料とすることで空気極層との界面の接触抵抗を少なくすることができる。これにより、発電セルの内部抵抗が低減し、発電特性が向上する。

上記構成の本発明においては、前記第 1 電解質層の厚みを前記第 2 電解質層より薄く形成することが好ましい。高価なランタンガレート系酸化物材料からなる第 2 電解質層を薄く形成することによって、発電セルのコスト低減が可能となる。

さらに本発明の目的は、発電セルの発電特性を改善し、耐久性の向上を図ることができる固体酸化物型燃料電池を提供することである。

耐久性の向上を図るための本発明の固体酸化物型燃料電池は、固体電解質層の一方の面に燃料極層を配し、他方の面に空気極層を配してなる発電セルを備えた固体酸化物型燃料電池において、前記燃料極層の材料配合組成比を層厚さ方向に傾斜させてなることを特徴としている。

前記の燃料極層は2層以上の積層構造とし、各層の材料配合組成比を変化させて材料配合組成比を積層方向に傾斜させた構成とすることができる。

また、前記の燃料極層は、材料配合組成がNiとCeSmO₂（サマリウム添加セリア）の混合体であり、前記固体電解質層との境面近傍ではNiの混合量をCeSmO₂より少なくし、界面から離れるにつれて徐々にNiの混合比を増やしていくように材料配合組成比を層厚さ方向に傾斜させることが好ましい。

燃料極層の材料配合組成比を層厚さ方向に傾斜させた構成の本発明によれば、燃料極層と固体電解質層との耐剥離性が改善されると共に、Ni等、燃料極層の金属材料が固体電解質層側へ拡散する現象が抑制されるため発電セルの発電特性が改善され、固体酸化物型燃料電池の耐久性が向上する。

図面の簡単な説明

図1は、電解質層を2層構造とした本発明の発電セルの構造の実施例を示す断面図である。

図2は、燃料極層の材料配合組成比を層厚さ方向に傾斜させた本発明の発電セルの構造の実施例を示す断面図である。

図3は、図2の構造の発電セルの発電特性を示す図である。

図 4 a、図 4 b、図 4 c、及び図 4 d は、燃料極層の材料配合組成比の傾斜状態の例を示す断面図である。

図 5 は、従来の発電セルの構造を示す断面図である。

図 6 は、図 5 の従来の発電セルの発電特性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

図 1 は、本発明の固体酸化物型燃料電池における発電セルであって、電解質層を 2 層構造とした構成を備えた発電セルの実施例を示している。

図 1 に示す発電セル 1 は、空気に接する多孔質の空気極層 2 と、酸化物イオンの移動体媒体である固体電解質層 3 と、水素ガス等の燃料に接する燃料極層 4 とで構成されており、固体電解質層 3 を挟み込むように、その両面に空気極層 2 と燃料極層 4 がそれぞれ配設されている。

空気極層 2 は、電子伝導性を有するペロブスカイト型酸化物材料、具体的には LaMnO_3 もしくは LaCoO_3 、またはこれらの La の一部を Sr 、 Ca 等に置換した固溶体等で構成され、燃料極層 4 は、 Ni 、 Co 等の金属、あるいは Ni-YSZ 、 Co-YSZ 等のサーメット等で構成されている。

また、固体電解質層 3 は、従来構造と相違し、第 1 電解質層 3 a と第 2 電解質層 3 b による 2 層電解質構造となっている。燃料極層 4 と接する第 1 電解質層 3 a は、低温で優れた電気伝導性を示す電子-酸化物イオン混合伝導体である安価なサマリウム添加セリア (CeSmO_2) が使用され、また、空気極層 2 と接する第 2 電解質層 3 b は、高い酸化物イオン伝導性を有するランタンガレート系酸化物材料が使用されている。

図 1 に示した実施例においては、安価な第 1 電解質層 3 a の厚みを厚くし、比較的高価な第 2 電解質層 3 b を薄く形成している。ちなみに、第 1 電解質層 3 a の厚さ $100 \sim 400 \mu\text{m}$ に対して、第 2 電解質層 3

bの厚さは30～100 μm 程度とすると好適である。なお、第2電解質層3bの厚さを30 μm 以下にすると電解質層としての役割を果たせなくなる可能性があり、100 μm 以上にすると後述するIR損の問題やコストの問題が発生する。

燃料電池の放電反応は不可逆的に進み、外部に取り出す電流が大きくなればなるほど不可逆性が増し、電池電圧は低下する。実際の燃料電池で得られる最大電圧は、平衡起電力で不可逆性が増すほど電圧は低下する。

このような電圧低下は燃料極層および空気極層における電子の拡散移動抵抗、換言すれば、酸化物イオンのイオン化反応速度に起因するものであり、空気極層および燃料極層の各電極電位の平衡電位からのズレを過電圧（分極）と呼んでいる。また、各電極に電子が流れ、電解質にイオンが流れ外部に電流が流れる。この時、電池内を流れる電流と固体電解質層と各電極層との接触抵抗や電極材および固体電解質層自体の電気抵抗等の積に相当する電圧損（IR損）が生じ、このIR損は外部に取り出す電流に比例して大きくなる。

燃料の燃焼によって得られる熱エネルギーから換算される電位と発電セルから取り出せる電位との差のエネルギーは、全て熱エネルギーとして燃料電池の発電セルから無駄に放出される。従って、前記した各電極の過電圧や発電セル内部のIR損の大小が燃料電池の発電効率を大きく左右することになる。

図1に図示した発電セル1では、第1電解質層3aをセリア系酸化物材料とすることで燃料極層4との界面の接触抵抗を少なくし、かつ、第2電解質層3bを高い酸化物イオン伝導性を示すランタンガレート系酸化物材料とすることで空気極層2との界面の接触抵抗を少なくした。これは、各電極層2、4とこれに接触する固体電解質層3との材料の相性

が良く、各々の接触性が向上するためと考えられる。

かかる電解質構造によって発電セル 1 の内部抵抗が低減し、その分 I R 損による起電力の低下が抑制されて高い起電力が得られるようになるため、発電特性の向上が望める。

また、第 2 電解質層 3 b の厚みを薄くして高価なランタンガレート系酸化物材料を少なくすることにより、発電セル 1 のコスト低減が可能となる。従って、第 2 電解質層 3 b の厚さは性能に影響しない範囲で薄く形成した方がコスト的なメリットが生じる。その分、安価な第 1 電解質層 3 a を厚くして、固体電解質層 3 の所定厚みを保持するように 2 層を構成する。

図 2 は、本発明の固体酸化物型燃料電池における発電セルであって、燃料極層の材料配合組成比を層厚さ方向に傾斜させた構成を備えた発電セルの実施例を示している。また図 3 は、図 2 の発電セルの発電特性を示すグラフである。

図 2 に示す発電セル 1 は、空気極層 2、固体電解質層 3、燃料極層 4 で構成され、固体電解質層 3 を挟み込むようにその両面にそれぞれ空気極層 2 と燃料極層 4 が配設されている。

さらに、この燃料極層 4 は、燃料極層 4 a、燃料極層 4 b、燃料極層 4 c の 3 層構造にて形成されており、各層の材料配合組成比を変化させて材料配合組成比に積層方向の傾斜を持たせている。本実施例では、この燃料極層 4 の組成として Ni と Ce SmO₂ を混合したものを用い、固体電解質層 3 との界面近傍では Ni の混合量を Ce SmO₂ より少なくし、界面から離れるにつれて徐々に Ni の混合比を増加するように、燃料極層 4 の材料配合組成比を層厚さ方向に傾斜させている。

かような燃料極層 4 の形成には、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、カーテンコート法、スピンコート法等、従来公知の様々な成形方

法が適用可能である。

本実施例では、燃料極層 4 a は、Ni と CeSmO₂ の混合比において、Ni 量が CeSmO₂ に対し 0～60 vol % とし、燃料極層 4 b は、燃料極層 4 a に比べて Ni 量が多い 5～70 vol % とし、燃料極層 4 c は、さらに燃料極層 4 b に比べて Ni 量が多い 10～80 vol % とした。

このように、固体電解質層 3 の界面近傍では燃料極層 4 の材料の Ni 混合量を少なくして緻密構造とし、固体電解質層 3 との接触性を向上することで、固体電解質層 3 と燃料極層 4 の耐剥離性を改善することができる。また、緻密構造とすることにより、固体電解質層 3 と燃料極層 4 との界面の接触抵抗が低下し発電セル 1 の内部抵抗を減少できることと、界面近傍における Ni の混合量を少なくすることで Ni の固体電解質層 3 への拡散量が減少することにより、発電セル 1 の発電特性が改善され、固体酸化物型燃料電池の耐久性を向上することができる。そして、燃料極層 4 の材料配合組成を上記混合比範囲内で層厚さ方向に傾斜させることにより、燃料極材料における総合的な Ni と CeSmO₂ の組成量を発電効率の良い好適な値に維持することができる。

燃料極層の材料配合組成比を層厚さ方向に傾斜させた構成の本発明の効果を確認するため、下記のような実施例と比較例で示す発電セルの耐久性試験を行い、各々の発電特性を調査した。

〔実施例〕

図 2 において、空気極層 2 の材料を Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ とし、固体電解質層 3 の材料を La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O₃ とし、燃料極層 4 a の材料配合組成を Ni (0 vol %) / Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂ (100 vol %) とし、燃料極層 4 b の材料配合組成を Ni (10 vol %) / Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂ (90 vol %) とし、

燃料極層 4 c の材料配合組成を $\text{Ni} (40 \text{ vol} \%) / \text{Ce}_{0.8} \text{Sm}_{0.2} \text{O}_2 (60 \text{ vol} \%)$ として発電セルを作製し、その発電特性を図 3 に示した。

〔比較例〕

図 5 において、空気極層 2 および固体電解質層 3 の材料は、上記実施例と同様とし、燃料極層 4 の材料配合組成を $\text{Ni} (60 \text{ vol} \%) / \text{Ce}_{0.8} \text{Sm}_{0.2} \text{O}_2 (40 \text{ vol} \%)$ として発電セルを作製し、その発電特性を図 6 に示した。

図 3 と図 6 から明らかなように、耐久試験の結果、従来の発電セルでは 10 時間未満で急激な性能劣化（電圧低下）が認めらるが、本発明の発電セルでは 300 時間を経ても性能の劣化は極めて小さいことから、本発明の構成により耐久性が大幅に改善されることが確認できた。

図 2 に図示した実施例では、燃料極層 4 を各々材料配合組成の異なる 3 層の積層構造としたが、燃料極層の構造は積層構造に限定されるものではなく、要は材料配合組成比を層厚さ方向に傾斜させた燃料極層を形成できれば良い。

かような材料配合組成比の傾斜形態の例を示せば、図 4 a ～ 図 4 d の通りである。図中、符号 1 は発電セル、符号 2 は空気極層、符号 3 は固体電解質層、符号 4 は燃料極層をそれぞれ示す。

図 4 a は積層により材料配合組成比を傾斜させたもの（階段状）：材料配合組成比が異なる複数の層を積層することにより、積層構造の燃料極層 4 全体で層厚さ方向に材料配合組成比を傾斜させる。

図 4 b は図 4 a の積層界面に凹凸形状（例えば、波形）を付与したものの：

図 4 c は連続的に材料配合組成比を傾斜させたもの（スロープ状）：燃料極層 4 を単層で形成し、層厚さ方向に材料配合組成比を連続的に変

化させる。

図 4 d は、図 4 a と図 4 c の混在型：複数の層を積層し、個々の層の中で層厚さ方向に材料配合組成比を連続的に変化させた複数の層を積層し、かつ、積層構造の燃料極層 4 全体で層厚さ方向に材料配合組成比を傾斜させる。

なお、図 4 a ～図 4 d の各図（図 4 b を除く）の右側に記した線図形は、それぞれ材料配合組成比の傾斜状態を分かり易くするために図式的に示したものである。

また、上述した実施例においては、Ni と配合する材料として $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ を使用したが、必ずしもこの材料に限定されるものではなく、要は酸化物イオン導電体または混合イオン導電体であれば良い。例えば、ランタンガレート、安定化ジルコニア等も使用できる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、固体電解質層をセリア系酸化物材料でなる第 1 電解質層と、ランタンガレート系酸化物材料でなる第 2 電解質層の 2 層構造とし、第 2 電解質層を空気極層側に形成した構成の本発明によれば、固体電解質層と各電極層との接触性が向上し、界面における各電極層の内部抵抗を低減できる。これにより、IR 損を低減した高起電力の発電セルを実現できる。

また、第 1 電解質層の厚みを第 2 電解質層より薄く形成することにより、高価なランタンガレート系酸化物材料を少なくして発電セルのコスト低減を図ることができる。

さらに、燃料極層の材料配合組成比を層厚さ方向に傾斜させた構成の本発明によれば、燃料極層と固体電解質層との耐剥離性が改善されると共に、Ni 等の燃料極層の金属材料が固体電解質層側へ拡散されるのが

抑制されることになり、これにより発電セルの発電特性が改善され、固体酸化物型燃料電池の耐久性を向上することができる。

請求の範囲

1. 固体電解質層（3）の一方の面に燃料極層（4）を配し、他方の面に空気極層（2）を配してなる発電セル（1）を備えた固体酸化物型燃料電池において、

前記固体電解質層は、セリア系酸化物材料でなる第1電解質層（3a）と、ランタンガレート系酸化物材料でなる第2電解質層（3b）との2層構造とされ、前記第2電解質層が前記空気極層側に形成されていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

2. 前記第1電解質層（3a）の厚みを前記第2電解質層（3b）より薄く形成することを特徴とする請求の範囲1に記載の固体酸化物型燃料電池。

3. 固体電解質層（3）の一方の面に燃料極層（4）を配し、他方の面に空気極層（2）を配してなる発電セル（1）を備えた固体酸化物型燃料電池において、

前記燃料極層の材料配合組成比を層厚さ方向に傾斜させてなることを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

4. 前記燃料極層（4）を2層以上の積層構造とし、各層の材料配合組成比を変化させて材料配合組成比を積層方向に傾斜させたことを特徴とする請求の範囲3に記載の固体酸化物型燃料電池。

5. 前記燃料極層（4）は、材料配合組成がNiとCeSmO₂

の混合体であり、前記固体電解質層（３）との界面近傍ではNiの混合量をCeSmO₂より少なくし、界面から離れるにつれて徐々にNiの混合比を増やしていくように材料配合組成比を層厚さ方向に傾斜させたことを特徴とする請求の範囲３または４に記載の固体酸化物型燃料電池。

FIG. 1

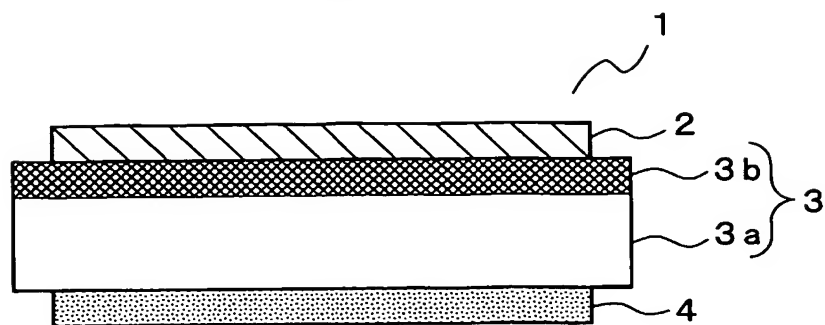


FIG. 2

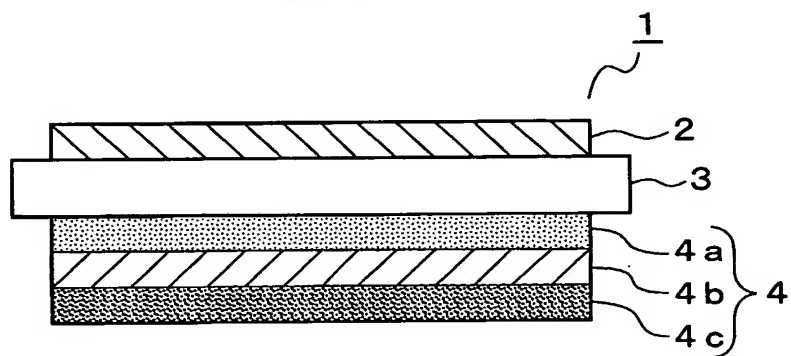


FIG. 3

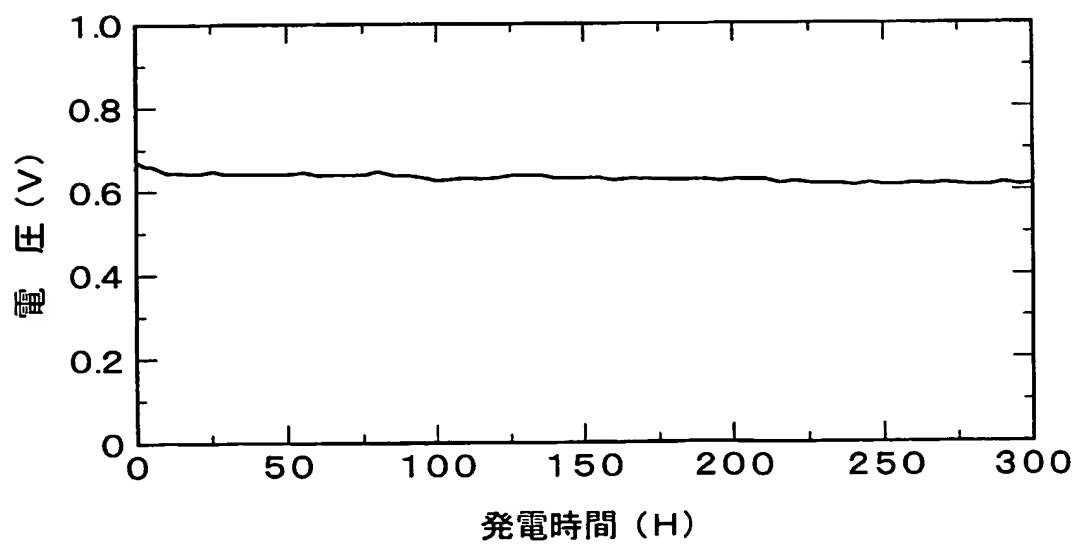


FIG. 4a

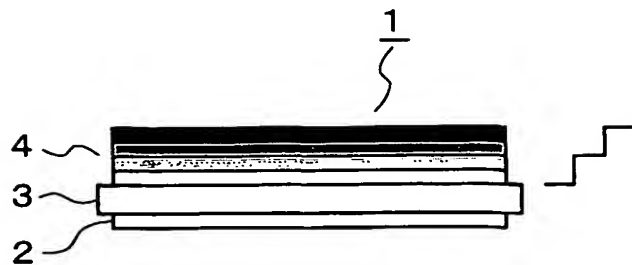


FIG. 4b

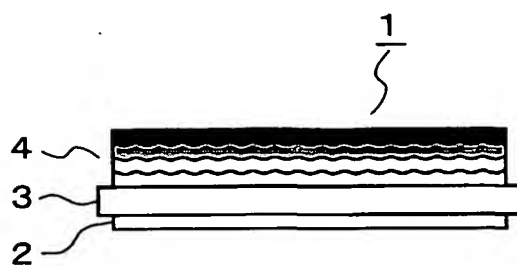


FIG. 4c

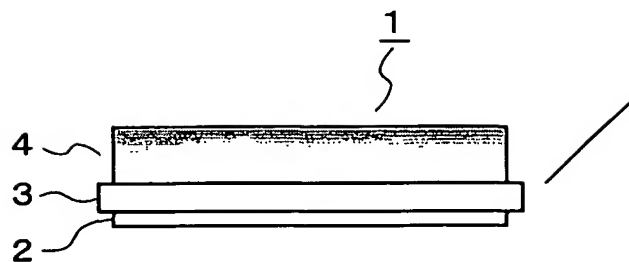


FIG. 4d

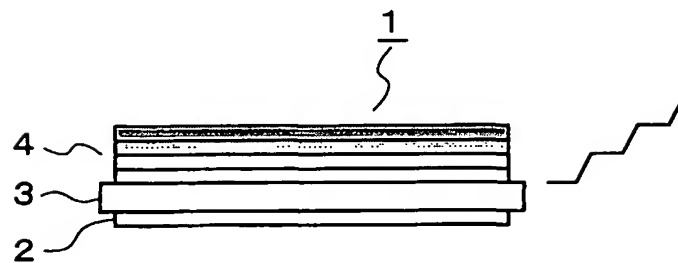


FIG. 5

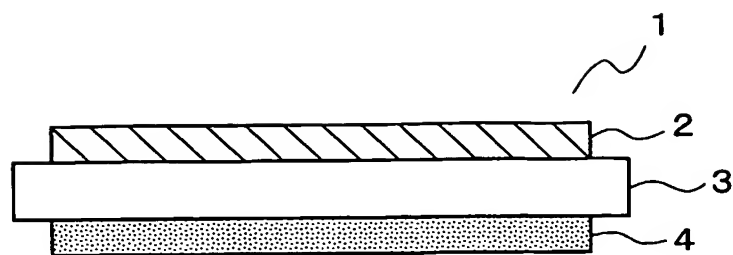
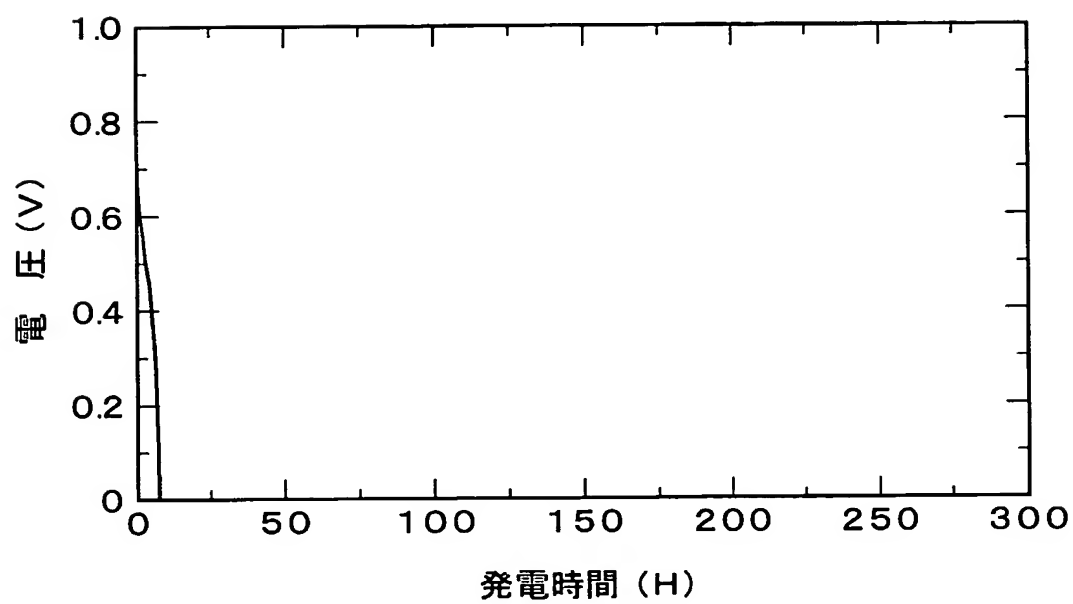


FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/12, H01M4/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/12, H01M4/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 2001-351646 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), | 1-2 |
| Y | 21 December, 2001 (21.12.01), Claims; Par. No. [0027]; Fig. 1 (Family: none) | 3-5 |
| Y | JP 3-95859 A (Fujikura Densen Kabushiki Kaisha), 22 April, 1991 (22.04.91), Claims; Figs. 1 to 3 (Family: none) | 3-5 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 April, 2003 (03.04.03)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02、H01M8/12、H01M4/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02、H01M8/12、H01M4/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | J P 2001-351646 A (東京瓦斯株式会社) 200 1. 12. 21 【特許請求の範囲】、【0027】、【図1】 | 1-2 |
| Y | (ファミリーなし) | 3-5 |
| Y | J P 3-95859 A (藤倉電線株式会社) 1991. 04. 22 特許請求の範囲、第1-3図 (ファミリーなし) | 3-5 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.04.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之



4 X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3433